

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ
И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

УДК 548.736.539; 538.956

ТЕОРИЯ СТРУКТУРНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В $MgTi_2O_4$

© 2013 г. В. М. Таланов, В. Б. Широков*, В. В. Иванов, М. В. Таланов**

*Южно-Российский государственный технический университет, Новочеркасск**E-mail: valtalanov@mail.ru*** Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону**** Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону*

Поступила в редакцию 29.03.2011 г.

Предложена теория фазового перехода в $MgTi_2O_4$: проведено исследование симметрии параметра порядка, термодинамики и механизмов образования атомной и орбитальной структуры низкосимметричной фазы $MgTi_2O_4$. Установлен критический параметр порядка, индуцирующий фазовый переход, показано, что расчетная структура тетрагональной структуры $MgTi_2O_4$ формируется в результате смещений атомов магния, титана и кислорода, упорядочения атомов кислорода, d_{xy} -, d_{xz} -, d_{yz} -орбиталей, доказано, что вклад некритических представлений в величины смещений ионов незначителен. В структуре тетрагональной фазы в соответствии с экспериментальными данными расчетным путем установлено существование разнообразных металлических кластеров. В рамках теории Ландау фазовых переходов показано, что смена фазовых состояний может осуществляться в результате фазовых переходов как второго, так и первого рода: высокосимметричная фаза граничит с двумя низкосимметричными фазами по линиям переходов второго рода, а между собой низкосимметричные фазы граничат по линии переходов первого рода.

DOI: 10.7868/S0023476113010189

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды со структурой шпинели $A[B_2]O_4$, содержащие атомы переходных элементов в октаэдрических узлах (атомы B), характеризуются большим разнообразием физических свойств, среди которых сверхпроводимость [1], зарядовое упорядочение [2], экзотические типы упорядочения орбиталей, например орбитальные октамеры в $CuIr_2S_4$ [3], тяжелое фермионное поведение [4], необычные магнитные свойства в сильных магнитных полях [5–7]. Во многих случаях эти уникальные физические свойства связаны со структурной особенностью шпинелей — трехмерной сетью тетраэдров (так называемой пироклорной решеткой), образованных октаэдрическими B -катионами. Андерсон первым показал, что эта B -подрешетка является геометрически фрустрированной [8] и обуславливает необычные физические свойства шпинелей. Важнейшим свойством веществ с фрустрированными решетками является существование большого числа локально упорядоченных и неупорядоченных электронных конфигураций атомов с близкими энергиями. Если во фрустрированной решетке находятся магнитные ионы, обладающие орбитальной вырожденностью электронных состояний, то физическое поведение такого кристалла может оказаться необычным.

Одним из соединений, в котором можно ожидать проявления необычных физических свойств, является титанит магния $MgTi_2O_4$. В этом веще-

стве титан находится в состоянии формальной степени окисления +3. Его единственный d -электрон находится на трехкратно вырожденной орбитали t_{2g} со спином $S = 1/2$. Если ионы с такими характеристиками находятся в узлах фрустрированной решетки, то возможно, в частности, сильное катион-катионное взаимодействие, сопровождаемое атомной димеризацией и спариванием спинов. Классический пример подобного поведения — VO_2 . В этом оксиде, имеющем структуру рутила, ванадий имеет степень окисления +4, электронную конфигурацию $3d^1$ и $S = 1/2$. При температуре 340 К в нем происходит переход металл–изолятор, при этом высокотемпературная тетрагональная фаза превращается в моноклинную, содержащую димеры $V-V$ с короткими связями (2.65 Å) [9]. Магнитная восприимчивость ниже температуры перехода имеет особенность, связанную с образованием спиновых синглетов и обусловленную существованием димеров $V-V$.

Образование димеров в низкотемпературной фазе и зарядовое упорядочение установлено также в шпинели $CuIr_2S_4$ в результате фазовых переходов (ФП) металл–изолятор, парамагнетик–диамагнетик и структурного превращения при 230 К [3]. В иридиевой сульфошпинели ионы иридия имеют степени окисления +3 и +4, а меди — +1. Димеры образуют ионы иридия в степени окисления +4 [3].

Подобное поведение обнаружено и у $MgTi_2O_4$. В этом веществе при температуре ~260 К проис-

Таблица 1. Термодинамическая теория структурного, магнитного и орбитального упорядочения в MgTi_2O_4

НП	С	V'/V	n_h	n	T_D		
					A'_1	A'_2	A'_3
$k_{10}(\tau_1)$	$C_10C_20C_20$	4	6	24	A_1	A_2	A_3
$k_{10}(\tau_2)$	$C00000$	2	6	12	$(A_1 + A_2)/2$	$(-A_1 + A_2)/2$	A_3
$k_{10}(\tau_2)$	$00C0C0$	4	6	24	A_1	A_2	A_3
$k_8(\tau_1)$	$000C000000C0$	16	6	96	$2A_1$	$2A_2$	A_3
$k_8(\tau_2)$	$000C000000C0$	16	6	96	$2A_1$	$2A_2$	A_3

ходит ФП, сопровождающийся изменением типа проводимости (металл–изолятор), значительным уменьшением магнитной восприимчивости, перестройкой структуры: кубическая шпинель (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) превращается в тетрагональную модификацию (пр. гр. $P4_12_12$ или энантиоморфная ей $P4_32_12$) [10, 11]. В тетрагональной фазе проявляется аномально малое значение магнитного момента – по этой причине она трактуется как спин-синглетная фаза [11]. Детальное структурное исследование показало, что в низкотемпературной фазе имеются чередующиеся короткие и длинные Ti–Ti–связи, образующие спираль вдоль тетрагональной оси, при этом локализация и димеризация спинов происходят на коротких Ti–Ti–связях [11].

К настоящему времени проведено детальное экспериментальное исследование структурных [11], электрических [12], магнитных [10, 13], оптических [14, 15] свойств титанита магния и предложен ряд микроскопических моделей, объясняющих особенности его атомного и орбитального строения [3, 11, 16–19]. В данной работе, опираясь на теоретико-групповые и термодинамические методы теории ФП Ландау, исследовано атомное и орбитальное упорядочения в титаните магния, установлен критический параметр порядка (ПП), ответственный за образование тетрагональной фазы, изучены структурные особенности атомного и орбитального строения низкосимметричной фазы.

СИММЕТРИЯ ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА

В основе проведенного теоретико-группового анализа лежит положение о том, что структура низкосимметричной тетрагональной фазы органично (генетически) связана с исходной структурой кубической шпинели (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) малыми смещениями и изменениями распределения вероятности расположения атомов, т.е. непрерывным или квазинепрерывным ФП. Основанием такого предположения является то, что пространственная группа симметрии структуры низкосимметричной фазы является подгруппой группы

симметрии структуры высокосимметричной фазы, т.е. структуры шпинели.

Анализ показывает, что возможными критическими неприводимыми представлениями (НП), индуцирующими все многообразие фаз с экспериментально установленной пр. гр. $P4_12_12$ или ее энантиоморфной разновидностью $P4_32_12$ [11], являются шестимерные НП $k_{10}(\tau_1)$ и $k_{10}(\tau_2)$, а также двенадцатимерные НП $k_8(\tau_1)$, $k_8(\tau_2)$ пр. гр. $Fd\bar{3}m$ (O_h^7) [20–22]. Наименования НП даны по Ковалеву [23]: $k_{10}(\tau_i)$ и $k_8(\tau_j)$ – звезды волновых векторов, τ_i , τ_j – номера соответствующих НП для данной звезды. Причем НП $k_{10}(\tau_2)$ генерируют две различные низкосимметричные фазы с одной и той же пространственной симметрией ($P4_12_12$ или $P4_32_12$), отвечающие двум различным низкосимметричным решениям (табл. 1). В третьей колонке табл. 1 указано изменение объема примитивной ячейки в результате фазового перехода; n_h – число ориентационных доменов, n – общее число доменов. В последней колонке приведена взаимосвязь базисных векторов T_D элементарной ячейки структуры низкосимметричной (диссимметричной) фазы A'_1 , A'_2 , A'_3 с базисными векторами элементарной ячейки структуры высокосимметричной фазы A_1 , A_2 , A_3 .

Отметим, что все представления звезды вектора \mathbf{k}_8 не удовлетворяют критерию Е.М. Лифшица, т.е. индуцируют несоразмерные фазы. Обнаруженная низкосимметричная фаза соразмерная. Поэтому НП $k_8(\tau_1)$, $k_8(\tau_2)$ не являются критическими. Решающим обстоятельством в выборе критического НП (ПП) и низкосимметричного решения при описании ФП в MgTi_2O_4 является экспериментальный факт увеличения объема примитивной ячейки структуры низкосимметричной фазы в 2 раза по сравнению с объемом примитивной ячейки структуры высокосимметричной фазы [11]. Авторы [11] установили, что объем примитивной тетрагональной ячейки в 2 раза меньше объема элементарной кубической ячейки, содержащей восемь формульных единиц AB_2X_4 , т.е. примитивная тетрагональная ячейка содержит четыре формульные единицы. Примитив-

Таблица 2. Симметрично-структурная идентификация фазовых состояний, индуцированных НП $k_{10}(\tau_2)$ пр. гр. $Fd\bar{3}m$

C	G_D	Расслоение правильной системы точек пр. гр. $Fd\bar{3}m$		
		8(a)	16(d)	32(e)
C0C0C	$P2_13 (T^4)$	2(8):3(C ₃)	1(8):3(C ₃) + 1(24):1(C ₁)	2(8):3(C ₃) + 2(24):1(C ₁)
CCCCC	$R\bar{3} (C_{3i}^2)$	1(4):3(C ₃) + 1(12):1(C ₁)	1(2): $\bar{3} (C_{3i})$ + 1(6): $\bar{1} (C_i)$ + 2(12):1(C ₁)	1(4):3(C ₃) + 5(12):1(C ₁)
C00000	$P4_{1,3}2_12 (D_4^{4,8})$	1(16):2(C ₂)	1(32):1(C ₁)	2(32):1(C ₁)
00C00C	$P\bar{4} 2_1m (D_{2d}^3)$	1(4): $\bar{4} (S_4)$ + 1(4): $mm2(C_{2v})$ + 1(8): $m(C_s)$	2(8): $m(C_s)$ + 1(16):1(C ₁)	4(8): $m(C_s)$ + 2(16):1(C ₁)
C ₁ C ₁ 0000	$Pnma (D_{2h}^{16})$	1(16): $m(C_s)$	1(16): $m(C_s)$ + 1(16):1(C ₁)	2(16): $m(C_s)$ + 1(32):1(C ₁)
C ₁ C ₂ C ₁ C ₂ C ₁ C ₂	$R3 (C_3^4)$	2(2):3(C ₃) + 2(6):1(C ₁)	1(2):3(C ₃) + 5(6):1(C ₁)	2(2):3(C ₃) + 10(6):1(C ₁)
C ₁ 00C ₂ 00	$P2_12_12 (D_2^3)$	2(4):2(C ₂) + 1(8):1(C ₁)	4(8):1(C ₁)	8(8):1(C ₁)
C ₁ C ₂ 0000	$P2_12_12_1 (D_2^4)$	1(16):1(C ₁)	2(16):1(C ₁)	4(16):1(C ₁)
C ₁ C ₂ C ₁ C ₂ 00	$C2 (C_2^3)$	4(4):1(C ₁)	4(2):2(C ₂) + 6(4):1(C ₁)	16(4):1(C ₁)
C ₁ C ₁ C ₁ C ₁ 00	$C2/m (C_{2h}^3)$	4(24): $m(C_s)$ + 1(8):1(C ₁)	1(4): $\bar{1} (C_i)$ + 2(2): $2/m(C_{2h})$ + 1(4):2(C ₂) + 1(4): $m(C_s)$ + 2(8):1(C ₁)	4(4): $m(C_s)$ + 6(8):1(C ₁)
00C0C0	$P4_{1,3}2_12 (D_4^{4,8})$	1(16):1(C ₁)	2(8):2(C ₂) + 1(16):1(C ₁)	4(16):1(C ₁)
C–CC–CC–C	$R3m (C_{3v}^5)$	2(2): $3m(C_{3v})$ + 2(6): $m(C_s)$	1(2): $3m(C_{3v})$ + 3(6): $m(C_s)$ + 1(12):1(C ₁)	2(2): $3m(C_{3v})$ + 6(6): $m(C_s)$ + 2(12):1(C ₁)
0C ₁ C ₂ 0C ₂ 0	$P4_1 (C_4^2)$	2(8):1(C ₁)	4(8):1(C ₁)	8(8):1(C ₁)
C ₁ C ₁ C ₂ C ₂ C ₃ C ₃	$P\bar{1} (C_i^1)$	4(4):1(C ₁)	4(2): $\bar{1} (C_i)$ + 6(4):1(C ₁)	16(4):1(C ₁)
C ₁ C ₂ C ₂ –C ₁ C ₃ C ₃	$Cm (C_s^3)$	4(2): $m(C_s)$ + 2(4):1(C ₁)	4(2): $m(C_s)$ + 6(4):1(C ₁)	8(24): $m(C_s)$ + 12(4):1(C ₁)
C ₁ 0C ₂ 0C ₃ 0	$P2_12_12_1 (D_2^4)$	2(8):1(C ₁)	4(8):1(C ₁)	8(8):1(C ₁)
C ₁ C ₂ C ₃ 0C ₄ 0	$P2_1 (C_2^2)$	4(4):1(C ₁)	8(4):1(C ₁)	16(4):1(C ₁)
C ₁ C ₂ C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	$P1 (C_1^1)$	8(2):1(C ₁)	16(2):1(C ₁)	32(2):1(C ₁)

тивная кубическая ячейка шпинели содержит две формульные единицы, поэтому примитивная ячейка тетрагональной фазы имеет объем в 2 раза больше объема примитивной ячейки структуры кубической шпинели.

Таким образом, критическим НП, индуцирующим ФП в MgTi₂O₄, является шестимерное представление звезды $k_{10}(\tau_2)$ или сокращенно τ_{10-2} . Экспериментально установленной фазе соответствует однопараметрическое решение (C00000). Вид ПП отвечает матрицам НП, приведенным в [20–22]. В табл. 2 указаны все возможные низкосимметричные фазы, которые индуцируются НП $k_{10}(\tau_2)$. Все эти типы решений необходимы для построения возможных фазовых диаграмм, установления термодинамической природы анализируемого ФП и прогноза новых возможных фазовых состояний в титаните магния и в родственных ему (в структурном отношении) веществах.

Перечень низкосимметричных фаз (табл. 2) согласуется с результатами [24].

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Феноменологическая термодинамическая модель ФП, описываемых многокомпонентными ПП, должна быть построена с учетом устойчивости потенциала [25, 26]. Под устойчивостью понимается неизменность ответов модели при появлении малых внешних возмущений. Малые возмущения должны приводить только к небольшим количественным изменениям, не изменяя фазы и топологии фазовой диаграммы. Исследование на устойчивость проводится локально [26–28] вблизи точки потери устойчивости, которая в феноменологической теории определяется, как минимум, равенством нулю коэффициента при квадрате ПП [29]. Для шестикомпонентного ПП,

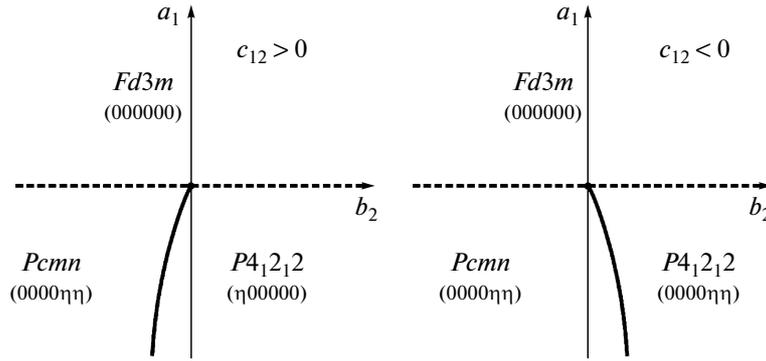


Рис. 1. Фазовые диаграммы, описываемые потенциалом (1); пунктир — линия переходов второго рода, сплошная кривая — первого; а — $c_{12} > 0$, б — $c_{12} < 0$.

связанного с НП $Fd3m-k_{10}(\tau_2)$, требование устойчивости приводит к потенциалу шестой степени. Так как ФП из высокосимметричной фазы в низкосимметричную является переходом второго рода [11], то коэффициент при квадрате ПП должен быть положителен. Его можно считать не варьируемым параметром. Рассмотрим мультикритическую точку, определяемую равенством нулю одновременно двух констант — при квадрате ПП и при одном из анизотропных инвариантов в четвертой степени. Устойчивый потенциал имеет вид

$$F = a_1 J_1 + a_2 J_1^2 + b_2 J_2 + b_3 J_3 + b_4 J_4 + a_3 J_1^3 + c_{12} J_1 J_2 + c_{14} J_1 J_4 + d_5 J_5 + d_6 J_6 + d_7 J_7 + d_8 J_8. \quad (1)$$

Потенциал (1) устойчив в окрестности и в самой точке $a_1 = 0$, $b_2 = 0$. В (1) отсутствует слагаемое шестой степени $J_1 J_3$, которое вблизи точки $a_1 = 0$, $b_2 = 0$ можно устранить при помощи нелинейной замены [25]. Инварианты в (1) суть

$$\begin{aligned} J_1 &= \eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2 + \eta_4^2 + \eta_5^2 + \eta_6^2, \\ J_2 &= \eta_1^2 \eta_2^2 + \eta_3^2 \eta_4^2 + \eta_5^2 \eta_6^2, \\ J_3 &= \eta_1^2 \eta_3^2 + \eta_1^2 \eta_5^2 + \eta_2^2 \eta_4^2 + \eta_2^2 \eta_6^2 + \eta_3^2 \eta_5^2 + \eta_4^2 \eta_6^2, \\ J_4 &= \eta_1^2 \eta_4^2 + \eta_1^2 \eta_6^2 + \eta_2^2 \eta_3^2 + \eta_2^2 \eta_5^2 + \eta_3^2 \eta_6^2 + \eta_4^2 \eta_5^2, \\ J_5 &= \eta_1^2 \eta_2^2 \eta_3^2 + \eta_1^2 \eta_2^2 \eta_4^2 + \eta_1^2 \eta_2^2 \eta_5^2 + \eta_1^2 \eta_2^2 \eta_6^2 + \\ &+ \eta_1^2 \eta_3^2 \eta_4^2 + \eta_1^2 \eta_3^2 \eta_6^2 + \eta_2^2 \eta_3^2 \eta_4^2 + \eta_2^2 \eta_3^2 \eta_6^2 + \eta_3^2 \eta_4^2 \eta_5^2 + \\ &+ \eta_3^2 \eta_4^2 \eta_6^2 + \eta_3^2 \eta_5^2 \eta_6^2 + \eta_4^2 \eta_5^2 \eta_6^2, \\ J_6 &= \eta_1^2 \eta_3^2 \eta_5^2 + \eta_2^2 \eta_4^2 \eta_6^2, \\ J_7 &= \eta_1^2 \eta_3^2 \eta_6^2 + \eta_1^2 \eta_4^2 \eta_5^2 + \eta_1^2 \eta_4^2 \eta_6^2 + \\ &+ \eta_2^2 \eta_3^2 \eta_5^2 + \eta_2^2 \eta_3^2 \eta_6^2 + \eta_2^2 \eta_4^2 \eta_5^2, \\ J_8 &= \eta_1 \eta_2 \eta_3 \eta_4 \eta_5 \eta_6. \end{aligned} \quad (2)$$

Эти инварианты составляют целый рациональный базис инвариантов до шестой степени по ПП включительно. Полный базис содержит

23 полинома, не превосходящих одиннадцатую степень.

Фазовая диаграмма для потенциала (1) в плоскости (a_1, b_2) приведена на рис. 1. Все коэффициенты потенциала (1), не представленные на рис. 1, положительны. Высокосимметричная фаза на рис. 1 граничит с двумя низкосимметричными фазами по линиям переходов второго рода, которые обозначены пунктирной линией. Между собой низкосимметричные фазы граничат по линии переходов первого рода (сплошная кривая на рис. 1).

СТРУКТУРНЫЙ МЕХАНИЗМ ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

В результате фазовых превращений происходит расслоение правильных систем точек (ПСТ), которые занимают атомы магния, титана и кислорода в исходной фазе со структурой шпинели. В табл. 2 указано число, кратность (в скобках) и через двоеточие локальная симметрия ПСТ в международной и шенфлисовской системах обозначений. Например, запись $1(8) : 3(C_3) + 1(24) : 1(C_1)$ в первой строке табл. 2 означает, что ПСТ $16(d)$ пр. гр. $Fd3m$ расслоилась в низкосимметричной фазе ($G_D = P2_13 (T^4)$) на две ПСТ: одну восьмикратную с локальной симметрией $3(C_3)$ и одну двадцатичетырехкратную с локальной симметрией $1(C_1)$.

Структурный механизм образования низкосимметричных модификаций кристаллов определяется упорядочением атомов, их смещениями в структуре исходной фазы, упорядочениями зарядов, спинов магнитных катионов и орбиталей.

Отметим, что в рассматриваемом соединении $MgTi_2O_4$ в принципе не может быть зарядового упорядочения, так как атомы титана, находящиеся в позиции $16(d)$ пр. гр. $Fd3m$, в низкосимметричной фазе занимают только одну 32-кратную позицию с локальной симметрией $1(C_1)$ (табл. 2),

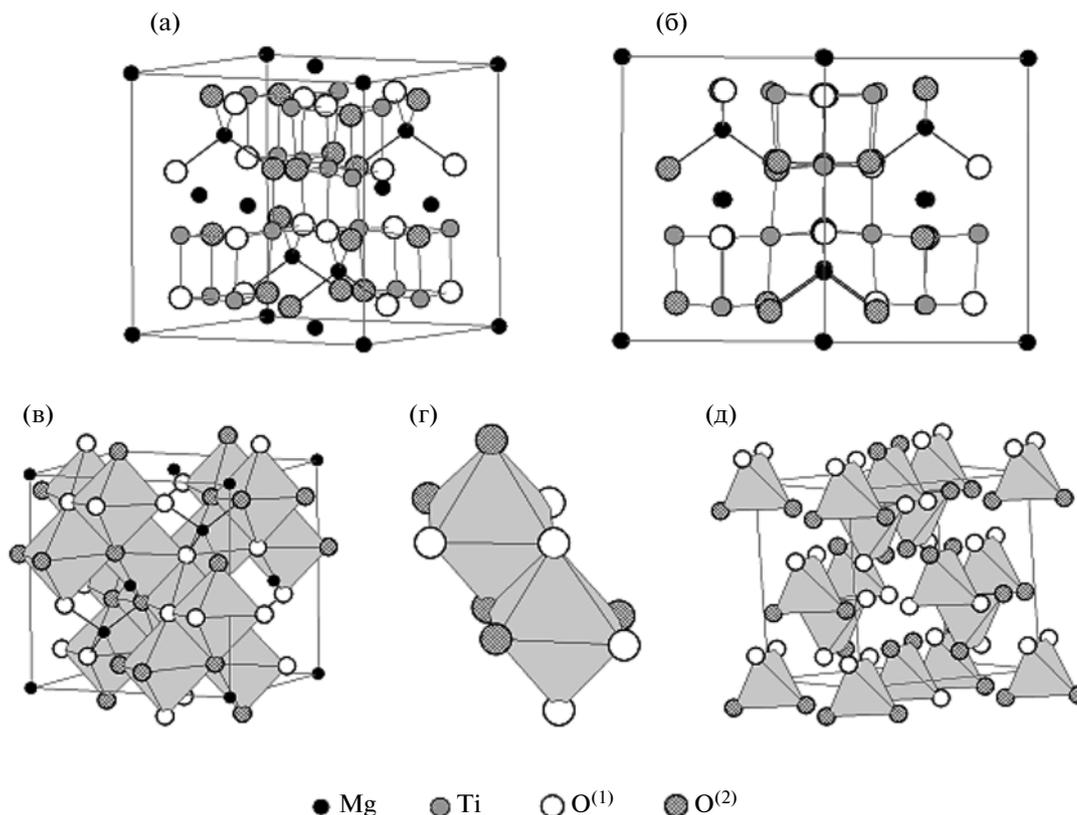


Рис. 2. Расчетная упорядоченная структура тетрагональной модификации $MgTi_2O_4$ в кубическом базисе исходной шпинели: а – общий вид; б – вид вдоль осей [111]; в – сеть октаэдров; г – два типа октаэдров; д – сеть тетраэдров.

а атомы магния и кислорода всегда имеют свои стабильные степени окисления с неизменной валентностью в шпинелях и шпинелеподобных веществах. Этот вывод справедлив только в случае чистого, без примесей, титанита магния со строго стехиометрическим составом и нормальным распределением катионов. Однако, несмотря на относительно простой химический состав, с синтезом этого вещества ранее были трудности: часть катионов магния попадала в октаэдрические позиции шпинели, и образовывался своеобразный “внутренний” твердый раствор титана и магния в узлах *B*, а вещество в целом имело нестехиометрический состав. Только в 2002 г. удалось синтезировать стехиометрический монокристаллический образец [10].

Для того чтобы выяснить механизм формирования низкосимметричной фазы, необходимо прежде всего проанализировать вхождение критического НП в механическое представление шпинели (для установления того, какие атомы в структуре исходной фазы смещаются), перестановочное представление (для выяснения того, какие атомы упорядочиваются) и орбитальное представление (для исследования упорядочения орбиталей).

Состав механического и перестановочного представлений на ПСТ структуры шпинели приведен в [22].

Механическое представление кристаллов со структурой шпинели имеет вид:

$$\text{позиция } 8(a): \tau_M = \tau_{11-7} + \tau_{11-10} + \tau_{10-1} + \tau_{10-2} + t_{10-3} + \tau_{9-1} + \tau_{9-4} + \tau_{9-5} + \tau_{9-6}, \quad (3)$$

$$\text{позиция } 16(d): \tau_M = \tau_{11-4} + \tau_{11-6} + \tau_{11-8} + 2\tau_{11-10} + \tau_{10-1} + 2\tau_{10-2} + 2t_{10-3} + t_4 + \tau_{9-1} + \tau_{9-2} + 2\tau_{9-4} + \tau_{9-5} + 3\tau_{9-6}, \quad (4)$$

$$\text{позиция } 32(e): \tau_M = \tau_{11-1} + \tau_{11-4} + \tau_{11-5} + \tau_{11-6} + 2\tau_{11-7} + \tau_{11-8} + \tau_{11-9} + 2\tau_{11-10} + 3\tau_{10-1} + 3\tau_{10-2} + 4t_{10-3} + 2t_{10-4} + 3\tau_{9-1} + \tau_{9-2} + \tau_{9-3} + 3\tau_{9-4} + 4\tau_{9-5} + 4\tau_{9-6}. \quad (5)$$

В перестановочное представление кристаллов со структурой шпинели входят НП:

$$\text{позиция } 8(a): \tau = \tau_{11-1} + \tau_{11-4} + \tau_{10-3} + \tau_{9-1} + \tau_{9-4}, \quad (6)$$

$$\text{позиция } 16(d): \tau = \tau_{11-1} + \tau_{11-7} + \tau_{10-1} + \tau_{10-3} + \tau_{9-1} + \tau_{9-4} + \tau_{9-5}, \quad (7)$$

$$\text{позиция } 32(e): \tau = \tau_{11-1} + \tau_{11-4} + \tau_{11-7} + \tau_{11-10} + 2\tau_{10-3} + \tau_{10-1} + \tau_{10-2} + 2\tau_{9-1} + 2\tau_{9-4} + \tau_{9-5} + \tau_{9-6}. \quad (8)$$

Орбитальное представление строится подобно механическому, только вместо матриц смещений атомов используются матрицы преобразований d -орбиталей. В случае сферически симметричного водородоподобного атома волновые функции d -орбиталей преобразуются по пятимерному НП группы $O(3)^+$ и соответствуют симметричному квадрату векторного представления, исключая единичное. При понижении симметрии до кубической пятимерное представление d -орбиталей разбивается на два НП: трехмерное F_{2g} , по которому преобразуются орбитали d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , и двумерное E_g , построенное на линейных комбинациях орбиталей d_{xx} , d_{yy} , d_{zz} , после исключения полносимметричного представления.

Состав орбитального представления, полученного на упорядочении орбиталей d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , имеет вид:

$$\text{позиция } 8 (a): \tau = \tau_{11-7} + \tau_{11-10} + \tau_{10-1} + \tau_{10-3} + \tau_{10-2} + \tau_{9-1} + \tau_{9-4} + \tau_{9-5} + \tau_{9-6}, \quad (9)$$

$$\text{позиция } 16 (d): \tau = \tau_{11-1} + \tau_{11-5} + 2\tau_{11-7} + \tau_{11-9} + 2\tau_{10-3} + \tau_{10-4} + 2\tau_{10-1} + \tau_{10-2} + 2\tau_{9-1} + \tau_{9-3} + \tau_{9-4} + 3\tau_{9-5} + \tau_{9-6}. \quad (10)$$

Состав орбитального представления, полученного на упорядочении орбиталей d_{xx} , d_{yy} , d_{zz} (без единичного на $d_{xx} + d_{yy} + d_{zz}$), имеет вид:

$$\text{позиция } 8 (a): \tau = \tau_{11-1} + \tau_{11-4} + \tau_{11-5} + \tau_{11-6} + 2\tau_{10-3} + \tau_{10-4} + \tau_{9-1} + \tau_{9-4} + \tau_{9-5} + \tau_{9-6}, \quad (11)$$

$$\text{позиция } 16 (d): \tau = \tau_{11-1} + \tau_{11-5} + 2\tau_{11-7} + \tau_{11-9} + 2\tau_{10-1} + \tau_{10-2} + 2\tau_{10-3} + \tau_{10-4} + 2\tau_{9-1} + \tau_{9-3} + \tau_{9-4} + 3\tau_{9-5} + \tau_{9-6}. \quad (12)$$

Анализ выражений (3)–(12) показывает, что структура тетрагональной модификации MgTi_2O_4 формируется в результате смещений атомов магния, титана и кислорода, упорядочения атомов кислорода. Так как ионы переходного металла Ti^{3+} находятся в позиции 16(d) исходной кубической шпинельной структуры, то образование низкосимметричной фазы сопровождается и упорядочением орбиталей d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} . Используя базисные функции НП τ_{10-2} [21], можно рассчитать атомную и орбитальную структуры титанита магния.

В кубической фазе с пр. гр. $Fd\bar{3}m$ нормальной шпинели MgTi_2O_4 атомы занимают узлы двух неэквивалентных и одного эквивалентного решеточных комплексов со следующими характеристиками:

– Mg: позиции $8a$ (симметрия $\bar{4}3m$), решеточный комплекс D , координаты $(0, 0, 0)$;

– Ti: позиции $16d$ ($\bar{3}m$), решеточный комплекс T , координаты $(1/8, 1/8, 1/8)$;

– O: позиции $32e$ ($3m$), решеточный комплекс $D4xxx$, координаты (x_c, x_c, x_c) , где $x_c = 3/8 + \delta = 0.3842$, $\delta = 0.0092$ при 275 K [9] ($\sqrt{3}\delta$ – смещение атомов кислорода в направлении $[111]$ кубической ячейки).

Структурная формула кубической шпинели: $\text{Mg}^{8a}\text{Ti}_2^{16d}\text{O}_4^{32e}$.

Координаты атомов в тетрагональной ячейке (x', y', z') могут быть рассчитаны с координатам (x, y, z) в кубической ячейке по формуле

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}_{P4_12_2} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_{Fd\bar{3}m} + \begin{pmatrix} 1/4 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

В этом уравнении учтено смещение системы координат вдоль оси x на $1/4$ (в долях параметра кубической элементарной ячейки шпинели) для того, чтобы согласовать теоретические координаты атомов в тетрагональной ячейке титанита магния с экспериментальными данными, полученными в [11]. При ФП $Fd\bar{3}m \rightarrow P4_12_2$ происходит преобразование решеточных комплексов фазы с пр. гр. $Fd\bar{3}m$ [30]:

$$\begin{pmatrix} D \\ T \\ D4xxx \end{pmatrix}_{Fd\bar{3}m} \rightarrow 2 \begin{pmatrix} I_c^V D1xx \\ I_c^V D1xx2yz \\ I_c^V D1xx2yz + I_c^V D1xx2yz \end{pmatrix}_{P4_12_2}$$

Таким образом, в тетрагональной фазе шпинели MgTi_2O_4 с пр. гр. $P4_12_2$ атомы занимают узлы одного моновариантного и трех тривариантных решеточных комплексов со следующими характеристиками:

– Mg: позиции $4a$ (2), $I_c^V D1xx$, координаты $(x, x, 0)$, где $x = 1/4 + a$;

– Ti: позиции $8b$ (1), $I_c^V D1xx2yz$, координаты (x_1, y_1, z_1) , где $x_1 = -1/4 + (b - c)$, $y_1 = 1/2 + (b + c)$, $z_1 = 1/8 + d$;

– O(1): позиции $8b'$ (1), $I_c^V D1xx2yz$, координаты (x_2, y_2, z_2) , где $x_2 = 1/2 + (e - f)$, $y_2 = 3/4 + (e + f)$, $z_2 = 1/8 + g$;

– O(2): позиции $8b''$ (1), $I_c^V D1xx2yz$, координаты (x_3, y_3, z_3) , где $x_3 = (i - k)$, $y_3 = 3/4 + (i + k)$, $z_3 = 1/8 + m$.

Здесь a – смещение атомов магния; b, c, d – смещения атомов титана; i, e, f, g, k, l, m – смещения атомов кислорода. Структурная формула тетрагональной шпинели: $\text{Mg}^{4a}\text{Ti}_2^{8b}\text{O}_2^{8b'}\text{O}_2^{8b''}$.

В [11] отмечается существование на нейтронограммах и рентгенограммах слабых сверхструктурных рефлексов. Их появление обусловлено, согласно нашим расчетам, упорядочением ионов кислорода (рис. 2). ПСТ $32(e)$, в которой находятся атомы кислорода в исходной шпинели, в ре-

зультате ФП разбивается на две ПСТ с локальной симметрией $1(C_1)$ и одинаковыми кратностями. Это означает, что упорядочение кислорода происходит по типу 1 : 1. Упорядочение кислорода обуславливает образование двух типов октаэдров и двух типов тетраэдров (рис. 2г), различающихся геометрией сорасположения двух типов атомов кислорода (при этом локальная симметрия ближайшего окружения титана и магния остается одной и той же – $2(C_2)$ и $1(C_1)$ соответственно).

РОЛЬ НЕКРИТИЧЕСКИХ КООРДИНАТ В ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ ФАЗЫ

Структура низкосимметричной фазы определяется всеми возможными смещениями расположений атомов, которые совместимы с ее симметрией, определяемой только критическими координатами кристалла. При расчете структуры низкосимметричной фазы вблизи температуры ФП T_c достаточно учитывать смещения и упорядочения атомов, связанные с критическим НП. Однако по мере удаления от T_c не критические координаты кристалла (смещения, вероятности распределения атомов и др. в общем случае тензорного ПП) становятся по величине сопоставимыми с критическими координатами и оказывают влияние на формирование структуры низкосимметричной модификации кристалла. В [22] разработан общий метод построения полного конденсата критических и не критических ПП с указанием их возможных температурных зависимостей в окрестности ФП.

Используя этот метод в случае критического τ_{10-2} , отметим, что уже во вторую ($t = 2$) прямую симметричную степень критического представления входят τ_{11-2} , τ_{11-5} , τ_{11-6} [22]. Неприводимое представление τ_{11-2} не входит ни в механическое, ни в перестановочное представления кристалла типа шпинели; τ_{11-5} входит в механическое представление на позициях $32(e)$; τ_{11-6} – на позициях $16(d)$ и $32(e)$ (формулы (3)–(8)). При этом вклад не критических смещений S ионов титана и кислорода будет возрастать линейно по мере удаления от температуры ФП T_c по закону

$$S \approx |T - T_c|^{1/2} = |T - T_c|. \quad (11)$$

Сравнительным анализом расчетных и экспериментальных данных для тетрагональной фазы титанита магния при 200 К [11] определены интегральные (критические и не критические) величины смещений ионов из равновесных положений в кубической ячейке для ионов Mg ($a = 0.0313 \text{ \AA}$), Ti ($b = 0.0265$, $c = 0.0271$, $d = -0.0696 \text{ \AA}$), O(1) ($e = 0.0072 \text{ \AA}$, $f = 0.0121$, $g = -0.1104 \text{ \AA}$) и для атомов O(2) ($i = 0.0066$, $k = 0.0506$, $m = 0.0153 \text{ \AA}$).

При понижении температуры с 200 до 25 К не происходит существенных изменений величин

смещений атомов и метрических параметров тетрагональной фазы (верхняя часть рис. 1 в [9]), которые могли бы существенно повлиять на значения межатомных расстояний. Так, на основании экспериментальных данных [9] расстояние между атомами в димере Ti–Ti изменяется незначительно: от 2.853 до 2.852 \AA . Поэтому можно считать, что вклад НП в величины смещений ионов в указанном интервале температур незначительный.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ ФАЗЫ MgTi_2O_4

В кубической шпинели соединенные своими вершинами тетраэдры Ti_4 и изолированные тетраэдры MgO_4 образуют в направлениях X , Y и Z двойные спирали двух видов с осями 4_1 и 4_3 . Система спиралей, которые имеют общие структурные элементы и за счет этого находятся в “зацеплении” друг с другом, формирует трехмерную связную сетку из тетраэдров Ti_4 . Пространственными ячейками этой сетки можно считать тетраэдр $\{333\}$ и усеченный тетраэдр $\{366\}$, называемый лавесовским тетраэдром. Четыре грани лавесовского тетраэдра представляют собой конформационно искаженные гексагоны из тетраэдров со сторонами 3.008 \AA .

В тетрагонально искаженной структуре шпинели система двойных спиралей из искаженных тетраэдронов Ti_4 и изолированных моноклинно искаженных тетраэдров MgO_4 сохраняется (рис. 2а–2в), однако осевая симметрия двух видов спиралей – 4_1 и 2_1 соответственно. Пространственная ячейка – искаженный лавесовский тетраэдр с идентичными “гексагональными” гранями. В лавесовском тетраэдре 18 ребер являются шестью ребрами шести тетраэдров, геометрические центры которых образуют октаэдр, и двенадцать – ребрами четырех тетраэдров, достраивающих его до супертетраэдра (рис. 2г, 2д). Стороны гексагонов неодинаковы и отличаются по длине от соответствующего значения для кубической шпинели. Наряду с почти такими же связями Ti–Ti (3.007 и 3.014 \AA) имеются существенно более длинные (3.157 \AA) и более короткие связи (2.853 \AA).

Самые короткие (к) и самые длинные (д) связи между атомами титана формируют два вида металлческих структур – изолированных димеров Ti_2 , которые с помощью остальных двух типов промежуточных связей Ti–Ti (p_1 и p_2) связываются между собой и образуют в объеме тетрагональной ячейки трехмерную сетку (рис. 3).

Необходимо отметить, что конфигурации двух типов промежуточных связей существенно различаются (рис. 3). Более короткие промежуточные связи (3.007 \AA) образуют в направлении $[001]$ тетрагональной ячейки систему одномерных ме-

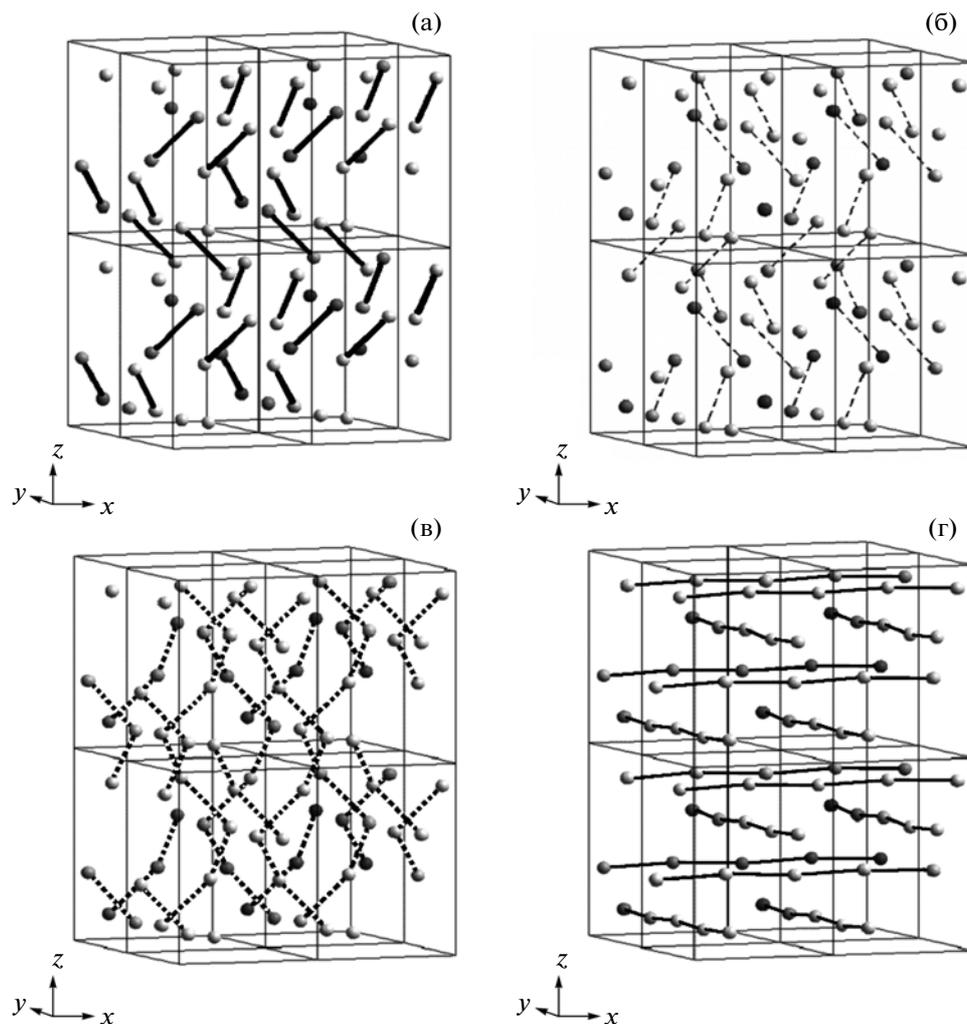


Рис. 3. Конфигурации связей в тетрагональной ячейке $2 \times 2 \times 2$ титанита магния: а – кратчайшая (2.853 Å), б – длинная (3.157 Å), в – промежуточная (3.007 Å), г – промежуточная (3.014 Å).

таллических нитей – спиральные конфигурации (рис. 3в), изолированные друг относительно друга и относительно димеров Ti_2 (закон чередования связей в спирали: ... $p_1-p_1-p_1-p_1$...) (рис. 3а). Более длинные промежуточные связи $Ti-Ti$ (3.014 Å) образуют две системы изолированных нитей, ориентированных попеременно во взаимно перпендикулярных направлениях [100] и [010] тетрагональной ячейки (рис. 3г). Обе системы сеток из промежуточных связей (спиралевидная и линейная) имеют друг с другом и с изолированными димерами Ti_2 (2.853 Å) общие узлы и представляют собой трехмерную связанную сетку. Они как бы сшивают всю структуру в единое целое. Вдоль направлений типа [112] тетрагональной ячейки закон чередования связей: ...-к- p_1 -д- p_1 -... Отметим, что спиралеподобные наноструктуры в направлении [001] тетрагональной ячейки образуются также из двух видов димеров Ti_2 (рис. 4). Осевая симметрия этих спиралей – 2_1 .

Закон чередования связей в спирали: ...-к-д-к-д-... Существование таких двух разновидностей спиралей при образовании низкосимметричных модификаций кристаллов из высокосимметричных является подтверждением компенсационного принципа, предложенного в [31, 32].

ОРБИТАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ ФАЗЫ $MgTi_2O_4$

Предложено несколько подходов к описанию ФП в $MgTi_2O_4$ и пониманию происхождения спиновой димеризации и превращения металл–изолятор в этом веществе [11, 15–19]. Все они исходят из того, что в кубической фазе ионы Ti^{3+} находятся в центрах октаэдров кубической шпинели. $3d$ -Уровни титана в октаэдрическом поле расщепляются на низкоэнергетический трижды вырожденный уровень t_{2g} , который занимают орбитали d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , и высокоэнергетический дважды

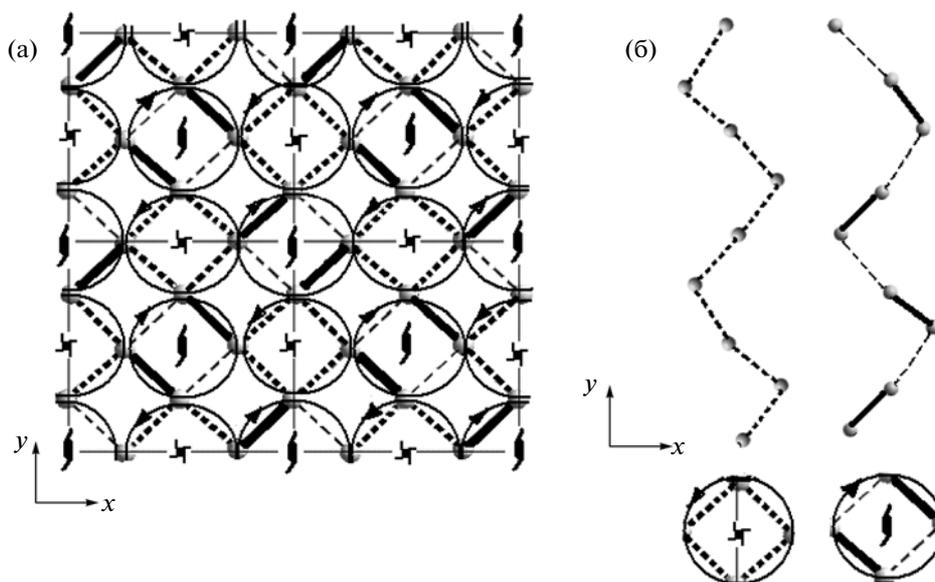


Рис. 4. Две системы спиралевидных одномерных наноструктур с осевой симметрией 4_1 и 2_1 в структуре тетрагональной шпинели (а) и коды чередования связей в спиральных: ... $p_1-p_1-p_1-p_1$... (длина связи 3.007 Å) и ... $k-d-k-d$... (длины связей 2.853, 3.157 Å) (б). Стрелки указывают направление движения по спиральям снизу вверх.

вырожденный уровень e_g , которому соответствуют орбитали $d_{3z^2-r^2}$ и $d_{x^2-y^2}$. Так как ион Ti^{3+} имеет один d -электрон, то на уровне t_{2g} в высокосимметричной фазе равномерно заполнены все три орбитали d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} . Низкосимметричная структура содержит только одну позицию для Ti, что исключает возможность диспропорционирования заряда.

В тетрагональной фазе центр симметрии в позиции титана потерян, Ti сместился из центра октаэдра TiO_6 , и шесть ближайших расстояний Ti–Ti стали неэквивалентными. По аналогии с VO_2 и фазами Магнели в [11] предполагается, что короткая связь в MgTi_2O_4 связана со спиновыми димерами. Это предположение в дальнейшем подтвердилось вычислениями зонной структуры в [1]. Эти вычисления показали, что только орбитали xz и yz упорядочиваются в тетрагональной структуре, в то время как состояния $3d_{xy}$ соответствуют более высокой энергии. Эти результаты вытекают из особенностей кристаллической структуры: короткие связи Ti–Ti имеют ту же самую ориентацию, что и занятые орбитали t_{2g} , чередуясь между направлениями $3d_{yz}$ ($[011]_k$, $[0\bar{1}1]_k$, $[01\bar{1}]_k$) и $3d_{xz}$ ($[10\bar{1}]_k$ и $[101]_k$).

Другой подход, предложенный в [19], по мнению авторов, позволяет в рамках единой схемы представить одну картину орбитального упорядочения и для MgTi_2O_4 , и для CuIr_2S_4 . Ниже 260 К при появлении тетрагонального искажения одновременно появляются неэквивалентные связи, образующие спирали вдоль направления z . Спи-

рали могут быть левыми и правыми. Соответственно короткие связи Ti–Ti образуют спиновые синглеты, типичные для конфигураций d^1 . Это естественным образом объясняет характер зависимости магнитной восприимчивости [18]. Все цепочки, расположенные вдоль направлений $[011]$, $[0\bar{1}1]$, $[101]$, $[10\bar{1}]$ (лежащие в плоскостях xz и yz), образуют тетрамеры: чередование короткой, промежуточной, длинной и промежуточной связей (рис. 3). Эти особенности кристаллической структуры отражаются и на электронной структуре системы. При тетрагональном искажении увеличиваются полуширины xz - и yz -зон и уменьшается полуширина xu -зоны. Нижайшие дважды вырожденные зоны титана xz и yz заполнены на 1/4. Это приводит к необычной нестабильности и образованию сверхструктуры с волновым вектором k_{10} ($Q_a = \pi/2$ по [19]), к тетрамеризации в направлениях xz и yz . В противоположность обычному пайерлсовскому переходу в этом случае не происходит движения ионов: образование сверхструктуры обусловлено изменением занятости орбиталей (в [19] такое явление называют волной орбитальной плотности). Авторы рассмотренных моделей считают, что одномерное спиральное искажение шпинели является экзотическим [11, 15–19]. Данное явление теоретически было описано достаточно давно для ряда модификаций шпинелей [33–36].

Настоящие расчеты лишь частично подтверждают предложенные схемы орбитального упорядочения в тетрагональной фазе титанита магния, однако уже в кубической фазе, а не в тетрагональ-

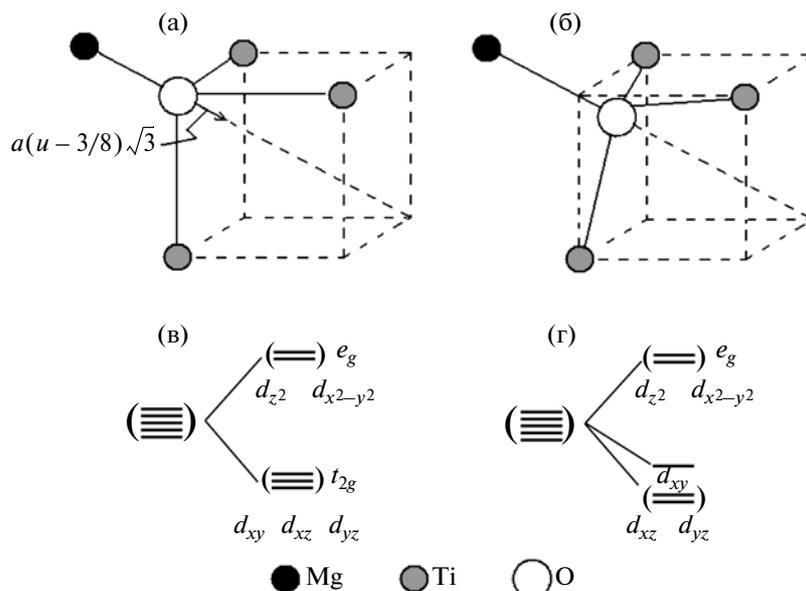


Рис. 5. Смещение иона кислорода из положения в идеальной структуре шпинели (а), положение иона кислорода неидеальной структуре шпинели (б), d -орбитали в октаэдрическом поле (в), d -орбитали в поле тригонально искаженного октаэдра (г).

ной, как считают авторы [11, 15–19], происходит расщепление уровня энергии t_{2g} . Обсудим это подробнее.

Положение ионов кислорода в шпинельной решетке задается свободным (кислородным) параметром u , с помощью которого могут быть получены координаты всех ионов кислорода. В идеальной кубической упаковке кислородных атомов кислородный параметр имеет значение $u = 3/8$. В этом случае каждый катион В находится в центре правильного октаэдра. Расстояние от иона кислорода до тетраэдрического катиона (в данном случае магния) равно $a(u - 3/8)\sqrt{3}$, где a – параметр кубической элементарной ячейки шпинели (рис. 5а). Локальная симметрия катиона В, находящегося в центре октаэдра, есть $m\bar{3}m$ (O_h). Если $u \neq 3/8$, то октаэдр искажается (рис. 5б). При этом чем больше отклонение значения u от $3/8$, тем в большей степени искажен октаэдр.

В искаженном октаэдре локальная симметрия катиона В есть $\bar{3}m$ (D_{3d}). В $MgTi_2O_4$ при 200 К $u = 0.3842$, т.е. октаэдр **значительно** искажен: расчетное смещение иона кислорода из идеального положения равно 0.0783 \AA . Следовательно, исходная посылка о кубической локальной симметрии Ti^{3+} в предложенных моделях орбитального упорядочения в титаните магния не является достаточно корректной. И поэтому в кубической фазе $MgTi_2O_4$ произошло расщепление трехкратно вырожденного уровня t_{2g} (рис. 5 в, 5г).

Форма атомных орбиталей, как известно, определяется угловыми частями волновой функции $Y_m(\varphi, \theta)$, которые являются собственными функциями оператора квадрата углового момента и зависят от орбитального (l) и магнитного (m) квантовых чисел. Угловые функции являются комплексными и описывают в сферических координатах (φ, θ) угловую зависимость вероятности нахождения электрона в центральном поле атома. Линейная комбинация этих функций определяет положение орбиталей относительно декартовых осей координат, что находит отражение в специальных обозначениях, например: d_{yz} , d_{zx} и d_{xy} . Дополнительным фактором, который учитывался в теоретико-групповых расчетах, является знак волновой функции. Этот фактор существенен для орбиталей, не обладающих сферической симметрией (с орбитальным квантовым числом l , отличным от нуля). Знак волновой функции их “лепестков”, лежащих по разные стороны от узловой плоскости, противоположен. С наличием этих знаков связано существование знаков, получающихся в результате применения операций симметрии к d -орбиталям (рис. 6). Заметим, что знак волновой функции учитывается и в методе молекулярных орбиталей при квантово-химических расчетах. В отличие от моделей [11, 15–19], согласно которым не происходит упорядочения орбиталей d_{xy} трехзарядного иона титана, нами расчетным путем (при учете различия “лепестков” с разными знаками волновой функции) установлено упорядочение этих орбиталей по ти-

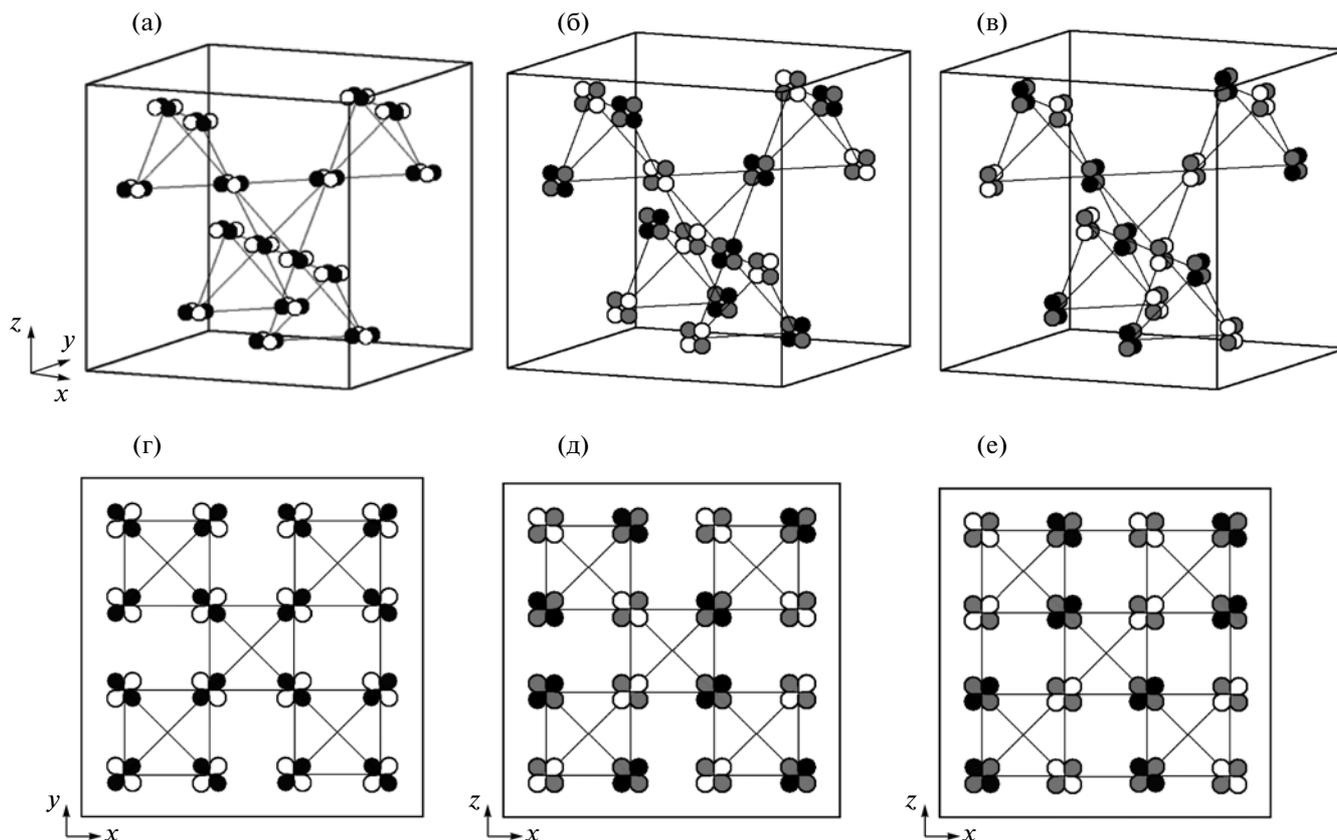


Рис. 6. Упорядочение d -орбиталей в структуре тетрагональной фазы MgTi_2O_4 (в базе кубической ячейки высокосимметричной фазы): а, б, в — изометрическое изображение упорядоченного расположения орбиталей d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , г, д, е — проекции на указанные на рисунках плоскости.

пу 1 : 1 (рис. 6а, г). Орбитали d_{yz} и d_{zx} упорядочиваются по типу 1 : 1 : 1 : 1 (рис. 6б, в, д, е).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые в рамках единого подхода, основанного на феноменологической теории Ландау фазовых переходов, проведено исследование симметрии параметра порядка, термодинамики и структурных механизмов образования низкосимметричной фазы MgTi_2O_4 . На основе гипотезы одного критического неприводимого представления установлена симметрия параметра порядка, рассчитано расслоение правильных систем точек 8(а), 16(д) и 32(е) исходной фазы со структурой шпинели при переходе в низкосимметричную модификацию, показано, что расчетная структура тетрагональной структуры MgTi_2O_4 формируется в результате смещений атомов магния, титана и кислорода, упорядочения атомов кислорода (по типу 1 : 1), орбиталей d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} . Показано, что вклад некритических представлений в величины смещений ионов в интервале температур от 200 до 25 К незначителен.

Теоретически изучены кристаллохимические особенности строения тетрагональной модификации MgTi_2O_4 и установлено существование разнообразных металлических кластеров: двух типов димеров Ti_2 , двух видов спиралей вдоль осей второго и четвертого порядков тетрагональной ячейки и двух видов одномерных бесконечных нитей из ионов титана.

Глобальная картина изменения фазовых состояний рассмотрена при представлении потенциала многочленом шестой степени по компонентам параметра порядка теории Ландау фазовых переходов. Показано, что смена фазовых состояний может осуществляться между различными фазами в результате фазовых переходов как второго, так и первого рода. Существенно, что высокосимметричная фаза граничит с двумя низкосимметричными фазами по линиям переходов второго рода, а между собой низкосимметричные фазы граничат по линии переходов первого рода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Johnston D.C. // J. Low Temp. Phys. 1976. V. 25. № 3/2. P. 145.

2. *Verwey E.J.W.* // Nature (London). 1939. V. 144. P. 327.
3. *Radaeli P.G.* // New J. Phys. 2005. V. 7. P. 53.
4. *Singh D.J., Blaha P., Schwarz K., Mazin I.I.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. № 24. P. 16359.
5. *Menyuk N., Dwight K., Wold A.* // J. Phys. (Paris). 1964. V. 25. P. 528.
6. *Hastings J.M., Corliss L.M.* // Phys. Rev. 1962. V. 126. P. 556; *Lyons H., Kaplan T. A., Dwight K., Menyuk N.* // Phys. Rev. 1962. V. 126. P. 540.
7. *Plumier R.* // J. Appl. Phys. 1967. V. 39. P. 635.
8. *Anderson P.W.* // Phys. Rev. 1956. V. 102. P. 1008.
9. *Andersson G.* // Acta Chem. Scand. 1956. V. 10. P. 623.
10. *Isobe M., Ueda Y.Y.* // Phys. Soc. Jpn. 2002. V. 71. P. 1848.
11. *Schmidt M., Ratcliff W., Radaelli P.G. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 92. № 5. P. 056402.
12. *Zhou H.D., Goodenough J.B.* // Phys. Rev. 2005. V. 72. P. 045118.
13. *Vasilieva A.N., Markina M.M., Isobe M., Ueda Y.* // J. Magn. Magn. Mater. 2006. V. 300. P. 375.
14. *Popovic' Z.V., Marzi G.De, Konstantinovic M. et al.* // Phys. Rev. 2003. V. 68. P. 224302.
15. *Zhou J., Li G., Luo J.L. et al.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 245102.
16. *Khomskii D.I., Mizokawa T.* // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. P. 156402.
17. *Di Matteo S., Jackeli G., Lacroix C., Perkins N.B.* // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. № 7. P. 077208.
18. *Leoni S., Yaresko A.N., Perkins N. et al.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 125105.
19. *Jackeli G.* // J. Mol. Struct. 2007. V. 838. P. 220.
20. *Сахненко В.П., Таланов В.М., Чечин Г.М.* Возможные фазовые переходы и атомные смещения в кристаллах с пространственной группой O_h^7 . Томск, 1982. 25 с. Деп. в ВИНТИ 11.02.82. № 638-82.
21. *Сахненко В.П., Таланов В.М., Чечин Г.М.* Возможные фазовые переходы и атомные смещения в кристаллах с пространственной группой O_h^7 . 2. Анализ механического и перестановочного представлений. Томск, 1983. 62 с. Деп. в ВИНТИ 30.11.83, № 6379-83.
22. *Сахненко В.П., Таланов В.М., Чечин Г.М.* // Физика металлов и металловедение. 1986. Т. 62. Вып. 5. С. 847.
23. *Ковалев О.В.* Неприводимые представления пространственных групп. Киев: Изд-во АН УССР. 1961. 155 с.
24. *Stokes H.T., Hatch D.M.* Isotropy Subgroup of the 230 Crystallographic Space Groups. Singapore: World Scientific, 1988. 603 p.
25. *Прохоров А.М., Гуфан Ю.М., Ларин Е.С. и др.* // Докл. АН СССР. 1984. Т. 227. С. 1369.
26. *Кутьин Е.И., Лорман В.Л., Павлов С. В.* // УФН. 1991. Т. 161. № 6. С. 109.
27. *Постон Т., Стюарт И.* Теория катастроф и ее приложения. М.: Мир, 1980. 608 с.
28. *Арнольд В.И., Варченко А.Н., Гусейн-Заде С.М.* Особенности дифференцируемых отображений. Т. 1. М.: Наука, 1982. 304 с.
29. *Ландау Л.Д.* // ЖЭТФ. 1937. Т. 7. С. 19.
30. *Fisher W., Burzlaff H., Hellner E., Donney J.D.H.* Space groups and lattice complexes. New York; U.S. Dep. Commer. Nat. Bur. Stand., 1973. 134 p.
31. *Таланов В.М.* // Кристаллография. 1996. Т. 44. № 6. С. 979.
32. *Таланов В.М.* // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. № 6. С. 852.
33. *Таланов В.М.* // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1990. Т. 26. № 11. С. 2428.
34. *Talanov V.M.* // Phys. Status Solidi. A. 1989. V. 115. P. K1.
35. *Talanov V.M.* // Phys. Status Solidi. B. 1990. V. 162. P. 339.
36. *Talanov V.M.* // Phys. Status Solidi. B. 1990. V. 162. P. 61.